

MicroPatent Worldwide PatSearch - JP03167712

PatentWeb  
HomeEdit  
SearchReturn to  
Patent List

Help

 Include in patent order

## MicroPatent<sup>(R)</sup> Worldwide PatSearch: Record 1 of 1

[no drawing available]

**Family Lookup**

JP03167712

**CARBONACEOUS SOLID ELECTROLYTIC MATERIAL AND SOLID ELECTROLYTIC BATTERY USING IT**

AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOLOGY KOA OIL CO LTD.

Inventor(s): YAMADA, YASUHIRO ; SHIMOMURA, SEIJI ; HONDA, HIDEMASA

Application No. 01307227 , Filed 19911127 , Published 19910718

**Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the light carbonaceous solid electrolytic material having excellent formability by composing the carbonaceous material of sulfonated carbonaceous material obtained by a treatment with the sulfonating agent.

**CONSTITUTION:** Carbonaceous material is composed of the sulfonated carbonaceous material obtained by a treatment with the sulfonating agent. Carbonaceous mesoface and (or) raw coke manufactured by a thermal treatment of pitch class, which is one of the heavy bituminous material, are desirably used as the raw material of the solid electrolyte. Concretely, carbonaceous material as raw material is treated with the sulfonating agent such as sulfuric acid and/or fuming sulfuric acid, and the treated material is distributed in the water to be washed once with water or filtrated with a filter as it is to eliminate the residual sulfuric acid or fuming sulfuric acid, and sulfone group is led into carbonaceous mesoface. Light carbonaceous solid electrolytic material is obtained which is stabilized in the air and has excellent formability for manufacturing through a relatively simple process.

**COPYRIGHT:** (C)1991,JPO&Japio**Int'l Class:** H01B00106 C01B03102 H01M00618 H01M01036 H01M01039**MicroPatent Reference Number:** 001214404**COPYRIGHT:** (C) JPOPatentWeb  
HomeEdit  
SearchReturn to  
Patent List

Help

---

For further information, please contact:  
[Technical Support](#) | [Billing](#) | [Sales](#) | [General Information](#)

拒絶引用S o | P 1465W000

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出版公開

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-167712

⑬ Int. Cl. 5

H 01 B	1/06
C 01 B	31/02
H 01 M	6/18
	10/36
	10/39

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

A	7244-5G
Z	6345-4G
A	8222-5H
A	8939-5H
A	8939-5H

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 炭素質固体電解質材料およびこれを用いた固体電解質電池

⑯ 特願 平1-307227

⑰ 出願 平1(1989)11月27日

⑱ 発明者 山田 泰弘 佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 九州工業技術試験所内

⑲ 発明者 下村 誠司 大阪府和泉市富秋町24-1-4-203

⑳ 発明者 本田 英昌 東京都杉並区和田3-29-23

㉑ 出願人 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉒ 復代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

㉓ 出願人 興亜石油株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉔ 代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

炭素質固体電解質材料およびこれを用いた  
固体電解質電池

5. スルホン化炭素質材料の硫黄含有量が、  
原料である炭素質材料の硫黄含有量より2.5重  
量%以上増加したものである、請求項1に記載の  
炭素質固体電解質材料。

6. 炭素質材料をスルホン化剤で処理するこ  
とによって得られるスルホン化炭素質材料からな  
る炭素質固体電解質材料と、2種類の異なる材料  
の電極からなることを特徴とする、固体電解質電  
池。

## 2. 特許請求の範囲

1. 炭素質材料をスルホン化剤で処理するこ  
とによって得られるスルホン化炭素質材料からな  
ることを特徴とする、炭素質固体電解質材料。

2. 炭素質材料が、ピッチ類の熱処理するこ  
とによって得られる炭素質メソフェースおよび/  
または生コーカスである、請求項1に記載の炭素  
質固体電解質材料。

3. 炭素質材料として、その水素含有量が2  
重量%以上であるものを用いる、請求項1に記載  
の炭素質固体電解質材料。

4. 前記スルホン化剤が、硫酸または発煙硫  
酸からなる、請求項1に記載の炭素質固体電解質  
材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【発明の技術分野】

本発明は、電池用固体電解質に関し、特に質量  
で成形性に優れた炭素質固体電解質材料およびこ  
の電解質を用いた液漏れのない電池に関するもの  
である。

## 【発明の背景】

近年、半導体技術の発展に伴い電子機器の消費  
電力は低下される方向にある。これに伴い、電子  
機器用に用いられる電池は小型、薄型、軽量化が望

特開平3-167712(2)

まれるようになってきた。この様な要求に応えるものとして固体電解質電池がある。固体電解質電池は、電解質にイオン導電性を有する固体電解質を使用し、実質的に液体成分を用いないため電池から漏れがなく、このため漏れを防ぐ手立てが不要となり容器の軽量化、簡素化が図れるという特徴を有している。

現在、既に実用化あるいは開発段階にある固体電解質電池としては、Na-S電池、Li-I<sub>2</sub>電池、Li-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池等がある。

Na-S電池は負極物質にNa、正極物質にSを使用し、電解質にNaイオン導電性であるAl<sub>2</sub>アルミナ(3Na<sub>2</sub>·16Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)セラミックスを使用した300°C~350°Cで作動する高温型電池として注目されている。

また、Li-I<sub>2</sub>固体電解質電池は、負極物質に金属リチウム、正極物質にはヨウ素とポリ-2-ビニルビリジンの複合物を使用し、固体電解質にはLiIを使用しており、リチウム電池の特徴である高い起電力を利用して心臓ペースメーカー

一用として広く使用されている。

さらにLi-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池は負極物質に金属リチウム、正極物質にV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、固体電解質にはポリホスファゼン・リチウム塩複合物を使用している固体電解質電池であり、上述のLi-I<sub>2</sub>電池同様、電解質にポリマーを専用しているため、柔軟性、耐久性を有し、接触物の形態変化に追従でき自由な形態に成型できるという利点を有している。

しかしながら、これらの固体電解質電池にも次のような問題点がある。たとえば、Na-S電池については、高温型電池であることにより使用時には300°C~350°Cにして使用する必要があり、その用途がいきおい制限される。また、このため小型化、薄型化ができず、具体的な用途としては、自動車用、工業用等の大形のものに限られるなどの欠点を有している。一方Li-I<sub>2</sub>電池、あるいはLi-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池では負極物質の金属リチウムが極めて活性であるため、耐酸化、耐漏のために電池の製造工程や封口技術が課題とな

る。また、これらの固体電解質物質としては、比較的複雑な構造をもつ化合物を使用するため、これを合成する反応工程も複雑となりコスト的にも不利である。例えば、Li-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>電池の固体電解質ポリホスファゼン・リチウム塩複合物を合成する反応工程は次の通りの複雑なものである。すなわち、まず、ジクロロホスファゼン三量体を熱開環重合でポリジクロロホスファゼンとし、これにオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルのアルコラートを反応させメトキシオリゴエチレンオキシポリホスファゼンを得る。このポリマーのエチレングリコールジメチルエーテル溶液に所望のリチウム塩を所望の濃度で溶解し、溶媒を除去することにより複合系高分子固体電解質を合成するという複雑な工程を必要とする。

#### (発明の概要)

本発明は上述した従来技術に述べてなされたものであり、経年かつ空気中で安定であり、しかも比較的簡易な工程で製造され得る炭素質固体電解質材料ならびにこれを用いた電池を提供すること

を目的としている。

本発明者は、工業的に安価かつ安定的に入手し得るビッチ、メソフェース含有ビッチ、炭素質メソフェース、及び生コーカス等の炭素質材料を原料とし、これにスルホン化剤を接触させることによって、比較的簡便な方法により、炭素質材料或は中にスルホン基を導入することができ、しかもこのようにして得られたスルホン化炭素質材料が、電池用の固体電解質として優れた特性を有していることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本発明による炭素質固体電解質材料は、炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなる炭素質固体電解質材料と、2種類の異なる材料の電極からなることを特徴とするものである。

さらに、本発明による固体電解質電池は炭素質材料をスルホン化剤で処理することによって得られるスルホン化炭素質材料からなる炭素質固体電解質材料と、2種類の異なる材料の電極からなることを特徴とするものである。

特開平3-167712(3)

## 〔発明の具体的説明〕

本発明において固体電解質の原料として用いる炭素質材料としては、重質液体であるビッチ類の熱処理によって製造される炭素質メソフェーズおよび(または)生コーカスが好ましく用いられる。これら炭素質材料の原料として用いられるビッチ類は、コールタールビッチ、石炭液化物の石炭系ビッチ、石油の蒸留残液油、ナフサの熱分解時に副生するナワサタールビッチ、ナフサ等の流動接触分解法(FCC法)で副生するFCCテカントオイル等の石油系ビッチ、PVC等合成高分子の熱分解で得られるビッチ等であり、その脱化物が光学異方性組織を有するものであれば、特に種類は問わない。これらのビッチ類は約350℃～500℃で熱処理される。この熱処理後に上って炭素質メソフェーズ(生コーカスを含む)を生成させる。炭素質メソフェーズの生成は熱処理物を偏光顕微鏡下で観察することによって容易に知ることができる。即ち、炭素質メソフェーズは光学的等方性相であるビッチ中に光学異方性相とし

て識別される。この時、炭素質メソフェーズの形態は、炭素化初期の段階で発生するメソフェーズ小球体であっても、この小球体が成長、合体した、いわゆるバルクメソフェーズであってもよい。

以下の記載においては特に炭素質メソフェーズを原料とする場合について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

炭素質メソフェーズを生成させる熱処理条件は、熱処理したビッチから分離される炭素質メソフェーズの元素組成によって決定される。特に、この熱処理は、水素の含有率が2重量%以上になるようにすることが好ましい。これは、水素の含有率が2重量%以下になると高圧で熱処理した炭素質メソフェーズでは、メソフェーズを形成している芳香族平面分子が大きく疎遠しかつ化学的に不安定なものになり容易にスルホン基が導入されにくくなること、および、たとえスルホン基が導入されても電子伝導性が大きくなり、イオン伝導性が要求される電池用電解質としては必ずしも適さなくなる、という理由による。

上記のようにして得られた炭素質材料を原料として、これを硫酸または/および堿化硫酸などのスルホン化剤で処理を行う。次いで、処理物を一旦、水に分散、水洗するか、そのままフィルターで汎過し、残存する硫酸または堿化硫酸を除去する。これらの操作により、炭素質メソフェーズにスルホン基が導入される。上記において、炭素質メソフェーズにスルホン基を導入するための条件は次の通りである。

まず、スルホン化剤は硫酸、堿化硫酸および、これらの混合物のいずれでも良く、また、硫酸と堿化硫酸の混合比は0～10.0%から10.0～0%まで、いかなる比であってもよい。反応において硫酸、堿化硫酸および、これらの混合物の混合試薬の炭素質メソフェーズに対する量比は、炭素質メソフェーズ1gに対して試薬5g以上とするのが好ましい。これ以下の量比では、スルホン基の導入量が不十分となり、電池起電力が十分大きくならず、また、反応の際に、炭素質メソフェーズ粒子中に、試薬が吸収されることになり、その

分、被相が失われ反応温度が不均一になる場合があるので好ましくない。スルホン化剤としては、上記の他に、クロルスルホン酸、亜硫酸、三硫酸イオウ、堿化スリフリル、亜硫酸ナトリウム、ジオキサンと無水硫酸の付加化合物、などが用いられる。

反応温度、時間については用いる原料によるが、一般に50～200℃、10～300分が好ましい。50℃以下または10分以下等のゆるやかな条件では、導入されるスルホン基の量が少なく、これを電解質にして電池を組んだ時、満足できる電池起電力が得られない場合がある。また、200℃または300分以上等の厳しい条件では、導入されるスルホン基量が上述の好ましい条件とあまり変化がなく、かつ、反応後のスルホン化メソフェーズの収量が減少する。従って、上述の好ましい温度、時間の範囲からそれぞれの原料にあった適切な条件を選ぶことになる。

本発明者はその方法につき、さらに種々検討したところ、スルホン化処理により導入されたス

特開平3-167712(4)

ルホン基とスルホン化物の硫黄含有量には一定の関係があることが判明した。即ち、本発明者らの知見によれば、スルホン化処理により硫黄含有量が原料（未処理）より2.5重量%以上増加する条件を選ぶことにより、良好な結果が得られることがわかった。硫黄含有量の増加が2.5重量%未満であると、これを電解質にして電池を組んだ時、電池反応に関与するスルホン基の量が不十分となり、十分な起電力が得られない場合がある。本発明においては硫黄含有量の上限は特に限定されものではないが、前述の反応温度が、50～200℃の範囲の場合は、高々10重量%である。また、炭素質メソフェースにスルホン基が導入されたことは、赤外線スペクトルにより確認することができる。上述の反応条件でスルホン化した炭素質メソフェース即ちスルホン化メソフェースの赤外線スペクトルを測定すると、1180cm<sup>-1</sup>と1230cm<sup>-1</sup>の位置に明らかにピークは認められ、スルホン基の存在を示している。かくして得られたスルホン化メソフェースの状態は、かさ密度

0.6g/cm<sup>3</sup>程度のさらさらした粉末状であり、また、常法により簡単に成型することもできる。例えば100kg/cm<sup>3</sup>程度の圧力で成型するとかさ密度1.0g/cm<sup>3</sup>程度の様々な形状のものが得られる。

この様にして得られたスルホン化メソフェースを2種類の異なった電極で挿入して電池を組むことによって起電力を生じさせることが可能である。ここで使用する電極は鉛、銀、銅等の金属、二酸化鉛、酸化銀、酸化銅等の酸化物または導電性高分子化合物、さらには導電性高分子化合物にヨウ素や過酸塩をドープしたものであっても良い。正極には還元されやすい物質、負極には酸化されやすい物質を選ぶ。2種類の異なった電極で固体電解質であるスルホン化メソフェースを挿むと導電性基であるスルホン基の作用により正極においては正極活性質の還元反応、負極においては負極活性質の酸化反応が起こり起電力が生じる。その際、使用する固体電解質であるスルホン化メソフェースは、目的に応じ種々の形態を選ぶことができる。

即ち、粉体のままリテーナのようなものに組込んでも良いし、また、成型し、それ自身単体で使用することもできる。また、この時、反応に関与する電解質中のイオンの運動を活性にし起電力を向上せしめるため、水分を含ませることも有効である。この場合、含水量3.0重量%以下では、成型のため当電解質を加圧しても水がしみ出すことはなく、固体電解質として十分使用に耐えるものである。さらに、ここで得られたスルホン化メソフェースは熱的に安定であり、例えば、300℃で熱処理してもスルホン基は変化せず高溫電池の電解質としての使用も期待できる。

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。

#### (実施例1)

ダイレードコーナー法で得られた生コーカスを粉碎して粒径を250μm以下にした。この元素組成は、炭素9.4.9重量%、水素3.3重量%、窒素0.5重量%、硫黄0.5重量%、酸素0.8重量%であった。この20gを容積500

mlの三角フラスコに9.6%硫酸240mlを入れたものへ少量ずつ加えた。全量加えた後、予め100℃に加熱した油浴中で1時間加熱した。次いで、ガラスフィルター（#4）で浮遊し、水で十分洗浄した後、乾燥した。収率は、125%であった。また、こうして得られたスルホン化メソフェースの元素組成は、炭素67.2重量%、水素2.8重量%、窒素0重量%、硫黄7.9重量%、酸素32.1重量%であった。電池電解質としてこのスルホン化メソフェースをステンレス管で挿入した内径1.0mmのフェノール樹脂管に、底下部に正極活性質として二酸化鉛粉末を0.2g詰めたものの上へ、0.5g詰めた。これを上部からステンレス製押し棒で加圧し成型した後に水をスルホン化メソフェース表面に対して20重量%滴下した。ステンレス製押し棒を取り外した後、スルホン化メソフェースの上に、負極活性質として厚さ0.5mmの銅板を接触させた。こうして組立てた電池に1MΩの抵抗を負荷し、この抵抗の両端の電位差を測定したところ1.4Vであった。

特開平3-167712(5)

## (実験例2)

元素組成が炭素9.5、2重量%、水素4、4重量%、窒素0重量%、硫黄0、1重量%、酸素0、3重量%である炭素質メソフェースを粉碎し粒径を25.0  $\mu\text{m}$ 以下にした。この20gを容積5.00mlの三角プラスコに9.6%硫酸24.0mlを入れたものへ少しずつ加えた。全量加えた後、予め200℃に加熱した油浴中で1時間加熱した。次いで、ガラスフィルター(孔4)で汎過し、水で十分洗浄した後、乾燥した。収率は、14.7%であった。また、こうして得られたスルホン化メソフェースの元素組成は、炭素5.7、4重量%、水素3、1重量%、窒素0重量%、硫黄7、4重量%、酸素3.2、1重量%であった。電池電解質としてこのスルホン化メソフェースをステンレス管で補強した内径10mmのフェノール樹脂管に、最下部に正極活性物質として二酸化鉛粉末を0.2g始めたものの上へ、0.5gを始めた。これを上部からステンレス製押し棒で加圧し成型したものに、水をスルホン化メソフェース重量に対して

10重量%以下した。ステンレス製押し棒を外した後、スルホン化メソフェースの上に、負極活性物質として厚さ0.15mmの鉛板を接觸させた。こうして組立てた電池に1MΩの抵抗を負荷し、この抵抗の両端の電位差を測定したところ1.8Vであった。

出席人代理人 佐 藤 一 旗